Aufpolirt. Diamantglanz, Körperfarbe orangegelb, Oberflächenfarbe sehr schön lasurblau in allen Azimuthen, senkrecht auf die Einfallsebene polarisirt. Die letztere bei sehr grossen Einfallswinkeln durch wenig deutliches Violett in eben solches Gelblichweiss.

Zusatz zu dem Aufsatze: Über die Ursache des plötzlichen Erstarrens übersättigter Salzlösungen unter gewissen Umständen[1].

Von A. Lieben.

In der Theorie, welche ich in der vorstehenden Abhandlung, über die Erscheinungen, die sich an einer in der Wärme gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron zeigen, aufstellte, habe ich nachzuweisen gesucht, dass sich zwei Salze mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, nämlich $NaO, SO_3 . 10HO$ und $NaO . SO_3 . 7HO$, neben einander in derselben befinden. Es wurde daselbst erwähnt, dass diese beiden Salze wahrscheinlich einen Einfluss auf einander in Bezug auf ihre Löslichkeit ausüben, wodurch es möglich wird, dass die überstehende Flüssigkeit, nachdem in Folge von Abkühlung Krystalle von (7) herausgefallen sind, reicher an NaO, SO_3 ist, als eine derselben Temperatur entsprechende gesättigte Lösung von (10). Der folgende Versuch soll die Reactionen in der Löslichkeit, welche zwischen den beiden Salzen (10) und (7) obwalten, etwas heller ins Licht setzen.

Durch Abkühlung einer in der Wärme gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron verschaffte ich mir eine Flüssigkeit, welche Krystalle des Salzes (7) enthielt; das Kölbchen, in dem sich dieselbe befand, war durch einen Kork verschlossen, in welchen zwei abwärtsgebogene Röhren eingepasst waren. Gleichzeitig bereitete ich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von (10), indem ich die Krystalle dieses Salzes unter zeitweisem Umschütteln längere Zeit mit Wasser in Berührung liess. Es wurde nun die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen; die eine der bei-

---

[1]) Dieser Zusatz wurde in der Classen-Sitzung am 27. Juli überreicht.

den Röhren am Kölbchen in dieselbe getaucht und an der anderen Röhre gesaugt. Auf diese Weise wurde also bei Abhaltung des Luft- (somit auch des Staub-)Zutrittes eine gesättigte (10)-Lösung von derselben Temperatur in das Kölbchen gebracht und es konnte ihre Wirkung beobachtet werden. Die Krystalle (7) verschwanden allmählich und beim Umschütteln wurde eine klare Lösung ohne Krystalle erhalten. Somit sind die Krystalle des Salzes (7) in einer gesättigten (10)-Lösung unauflöslich. — Wenn man dieses Resultat berücksichtigt, so erscheint es nun vollkommen klar, warum die Flüssigkeit, welche über den herausgefallenen Krystallen (7) steht und welche nach den dort entwickelten Vorstellungen eine gesättigte Lösung von (10) ist, nebst diesem Salze auch noch (7) gelöst enthält und warum sie daher, auch nachdem sie von den Krystallen (7) abgegossen wurde, durch den Zutritt der Luft oder durch einen eingetauchten Körper erstarren kann. Es ergibt sich ferner auf eine höchst einfache Weise all das, was beim Erwärmen einer Lösung, welche Krystalle von (7) abgesetzt hat, geschieht. Der Hergang ist dem bei der Abkühlung gerade entgegengesetzt. Beim Erwärmen nimmt nämlich das Wasser an Lösungsvermögen zu; ein Theil des in Lösung befindlichen (7) verwandelt sich dadurch in (10), die Vermehrung der vorhandenen Menge (10)-Lösung bewirkt aber eine theilweise Auflösung der am Boden befindlichen Krystalle (7) u. s. w. So wird beim allmählichen Steigen der Temperatur stets ein Theil des gelösten (7) in (10) übergehen, dadurch ein Theil der Krystalle (7) in die Flüssigkeit aufgenommen werden, bis jene ganz verschwunden sind und sich nur mehr (7) und (10) in der Lösung befinden. Bei noch fortgesetzter Erwärmung, wo das Wasser an Lösungsvermögen zunimmt, verwandelt sich immer vollständiger das (7) in (10), bis endlich bei der Temperatur, wo man ursprünglich die Lösung gemacht hat, nur mehr (10) sich in Lösung befindet.

Ebenso wie die Entziehung von Wasser (bei der Verdunstung) dieselbe Wirkung thut, wie fortgesetzte Abkühlung bei einer in der Wärme gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron, so gibt wieder anderseits ein Zusatz von Wasser dieselben Resultate wie fortgesetzte Erwärmung. Um mich davon zu überzeugen, stellte ich den oben beschriebenen Versuch wieder an, nur nahm ich diesmal reines Wasser anstatt der gesättigten (10)-Lösung. Nachdem das Wasser hineingesaugt worden war, verschwanden allmählich die Krystalle

(7) vom Boden des Gefässes und es wurde eine klare Lösung erhalten.

In der bereits erwähnten früheren Arbeit habe ich die Wirkung fortgesetzter Abkühlung auf die in der Wärme gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron bis an die äusserste Grenze verfolgt, ohne dabei auf das Gefrieren Rücksicht zu nehmen, welches nach Loewel zwischen — 16° und — 20° eintritt. Loewel [1]) gibt an, dass wenn man eine Lösung, die bereits Krystalle von (7) abgesetzt hat, zum Gefrieren bringt und hierauf die Masse erwärmt, ein Brei von (10)-Krystallen entsteht, indem die Krystalle (7) undurchsichtig und milchweiss werden. Diese Thatsache wird, wie mir scheint, aus der Eigenschaft der Krystalle (7) klar, sich wohl in einer gesättigten (10)-Lösung aufzulösen, aber bei unmittelbarem Zusatze von Wasser dieses zu absorbiren und wenigstens an der Oberfläche sich in (10) zu verwandeln. Im vorliegenden Falle schmilzt nämlich das Eis durch die Erwärmung und das entstandene Wasser dient theils dazu, das Salz zu lösen, theils auch das Salz (7) in (10) zu verwandeln, wobei es eben undurchsichtig wird; sobald nun einmal Krystalle von (10) entstanden sind, so leiten sie auf die bekannte Weise die Krystallisation in der ganzen Flüssigkeit ein.

Ob das Salz (7) sich in der gesättigten (10)-Lösung als solches auflöst, oder ob dabei irgend eine Veränderung eintritt, muss ich vor der Hand dahingestellt sein lassen und kann mich um so mehr mit der blossen Thatsache begnügen, als sie vollkommen zur Erklärung der gebotenen Erscheinungen hinreicht.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. [3], XXIX, S. 62.